



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 248 431 B1**

04

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 06.10.93 (51) Int. Cl. 5: **C23C 8/02, C25D 5/48**
 (21) Anmeldenummer: 87108108.9
 (22) Anmeldetag: 04.06.87

- (54) Verfahren zur Herstellung von äusseren Decksschichten an den hitzebeständigen sowie korrosionsfesten insbesondere austenitischen Stählen.

(30) Priorität: 04.06.86 PL 259905

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.87 Patentblatt 87/50

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.10.93 Patentblatt 93/40

(64) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 1 453 876
US-A- 4 326 898

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 4, 23.
August 1976, Seite 229, Zusammenfassung
Nr. 50192q, Columbus, Ohio, US; & JP-A-76
14 837 (TOKYO NETSUSHORI KOGYO CO.,
LTD) 05-02-1976

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 18,
 Mai 1985, Seite 223, Zusammenfassung Nr.
 152909r, Columbus, Ohio, US; A.V. BELOTS-
 KII et al.: "Surface-strengthening of metals
 and alloys by electrolytic alloying and nitri-
 ding"

(73) Patentinhaber: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
ul. Warszawska 24
31-155 Krakow(PL)

Patentinhaber: Fabryka Samochodów Małolitrażowych "Polmo"
Zakład nr 1
Bielsko-Biała(PL)

(72) Erfinder: Janczur, Czesław
ul. Mazowiecka 117/83
Krakow(PL)
Erfinder: Szelc, Janusz
ul. Czajkowskiego 36/29
Krosno(PL)
Erfinder: Rog, Stanisław, Dr. Ing. Mech.
ul. Biernackiego 17/36
Krakow(PL)
Erfinder: Stolarski, Bolesław, Doz. Dr.-Ing.
Mech.
ul. L. Buczynskiego 15
Krakow(PL)

EP 0 248 431 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Erfinder: Szolucha, Zygmunt, Dipl.-Ing. Mech.
ul. Podgorze 17/50
Bielsko-Biala(PL)
Erfinder: Kuklewicz, Adam
ul. Podgorze 14/27
Bielsko-Biala(PL)
Erfinder: Baran, Ryszard, Dr. Ing. Mech.
ul. Solna 7/43
Bielsko-Biala(PL)
Erfinder: Malarz, Wieslaw, Dipl.-Ing. Mech.
ul. Wisniowa 12/12
Bielsko-Biala(PL)
Erfinder: Mysliwy, Tadeusz, Dipl.-Ing. Chem.
ul. K. Marksza 38
Krosno(PL)
Erfinder: Pasich, Jerzy, Dipl.-Ing. Mech.
Os. Złotego Wieku 65/47
Krakow(PL)

(74) Vertreter: Schrimpf, Robert et al
Cabinet Reglmbeau
26, Avenue Kléber
F-75116 Paris (FR)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Diffusionsdeckschicht mit erhöhten physikalisch-chemischen Eigenschaften, die durch einen chemisch-thermischen Prozess in einer Gasatmosphäre durch Nitrieren, an Elementen aus hitzebeständigem Stahl bzw. korrosionsfestem Stahl erhalten wird. Die Erfindung betrifft insbesondere Stahl mit austenitischer Struktur.

Im Zusammenhang mit hoher Verwandschaft des Chroms zu Sauerstoff, passivieren sich diese Stähle oberflächig mit einer Oxid-Schicht, besonders von Chromoxid. Die Passivierung kann sowohl bei den Aussentemperaturen als auch während der thermisch-chemischen Behandlung erfolgen, z.B. sogar unter den Bedingungen des spurenweisen Anfeuchtens der Gasatmosphäre des dissozierten Ammoniaks. Diese Oxid-Schicht, besonders die des Chromoxids ist sehr passiv und diffusionsundurchdringlich.

Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von äusseren Deckschichten an den diesartigen Stählen bestehen in der Durchführung der Depassivierung der Stahlflächen, die weiter eine effektive Durchführung des Gasnitrierens ermöglichen. Die Depassivierung der Flächen ist mechanisch durchzuführen z.B. durch Abstrahlen, elektromechanisch in Bädern bzw. durch chemische Zersetzung der Oxidschicht mit den in die Gasatmosphäre des Prozesses eingeführten Depassivatoren.

Im Hinblick auf die sekundäre Passivierung der Flächen werden die Depassivatoren beim Nitrieren in der Gasatmosphäre am Anfang des Prozesses zugegeben. Meistens werden Halogenidverbindungen wie z.B. HF, HBr, bzw. NH₄Cl benutzt.

Chemical Abstracts Teil 85, Nr 4/79, S.229, Zusammenfassung Nr 501920q beschreibt ein Verfahren, in welchem Trichloräthylen als Depassivator verwendet wird. In dem beispielsweise beschriebenen Prozess wird das Trichloräthylen in der Menge von 3% in die 50% endothermischer Gase und 50% NH₃ aufweisende Gasatmosphäre während der ersten 5 Minuten des Prozesses zugeführt. Das Nitrieren wird bei einer Temperatur von 570 °C eine Stunde lang durchgeführt. Das Trichloräthylen unterliegt einer Pyrolyse zu Chlor, das die Chromoxide aus der Stahlfläche entfernt. Die insbesondere in der Gasatmosphäre auftretenden Verbindungen charakterisieren sich durch eine hohe Giftigkeit, was über die technisch-ökologische Anwendbarkeit des Prozesses entscheidet. Außerdem verursachen die in die Gasatmosphäre eingeführten Depassivatoren auch die Depassivierung der inneren Flächen der Anlage, vor allem der Retorte, in der der Prozess verläuft.

Sie lagern sich ausserdem in Installationen an Stellen mit einer Temperatur niedriger als 300 °C ab, was eine Veränderung der Verläufe und eine Unstabilität des Prozesses verursacht.

Es ist auch das Verfahren zum Sulfonitrieren bekannt, in dem der Zusatz von Schwefeldämpfen in die Atmosphäre des teilweise dissozierten Ammoniaks auf die Passivität der Oxidschicht reduzierend wirkt, was die Stickstoffdiffusion in das zu behandelnde Element erleichtert. Dieses Verfahren ist aber für austenitische Stähle wenig erfolgreich anwendbar.

In der FR-A-1.453.876 wird ein Verfahren dargestellt, welches eine thermische Nachbehandlung von chemisch oder galvanisch beschichteten Substraten bei einer Temperatur von über 700 °C in einer Schutzgasatmosphäre beinhaltet, wobei die Substrate bzw. Schichten aus den Elementen der Ordnungszahlen 23-28, 41-46, 73-78 und 91-96 des Periodensystems ausgewählt sein können, und das unter anderem mit der Herstellung von oberen Schichten in den korrosions- und abnutzungsfesten Konstruktionsstählen betreffenden Lösung illustriert wurde. Es beruht auf galvanischem Abscheiden einer Chromschicht auf ein Element aus Konstruktionsstahl und einstündigem Tempern bei einer Temperatur von 900 °C in der 75% Stickstoff und 25% Wasserstoff und weniger als 10% Wasserdampf enthaltenden Gasatmosphäre. Das Tempern des Elementes soll zur Diffusion zwischen dem Chromüberzug und dem Stahlkern führen, wodurch das Element in der Flächenzone zwei Schichten erreichen soll. Die untere Schicht weist 10 bis 50% Chrom auf; die obere Schicht bildet eine Interkristallinphase mit hoher Härte. Die Wirksamkeit der Stickstoffdiffusion aus der Gasatmosphäre ist unter diesen Bedingungen sehr niedrig, weil die Fläche des Elementes mit Chromoxiden passiviert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Anspruch 1 eliminiert die dargestellten technologischen Nachteile.

Zu diesem Zwecke, unmittelbar nach der Stahldepassivierung, die im Bad vorzugsweise elektrochemisch durchgeführt wird, werden die Flächen, auf welchen die äusserste Deckschicht gebildet werden soll, galvanisch mit einer Eisenschicht beschichtet.

Das weiterhin ausgeübte Gasnitrieren wird in der Atmosphäre ohne Depassivierungszusätze durchgeführt.

Die beschichtete Eisenschicht bildet während der thermisch-chemischen Behandlung eine den Sauerstoff auffangende Scheidewand, und sie besitzt eine homogen durchdringbare Struktur für die Stickstoffdiffusion. Im Ergebnis gewinnt man eine vergrösserte Diffusionsgeschwindigkeit vom Stickstoff im Stahl, die

EP 0 248 431 B1

Wiederholbarkeit der Parameter von den hergestellten Elementen, und eine verminderte Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Gasatmosphäre - was günstige Bedingungen für die Verwendung in der Serienfertigung bildet.

Das Verfahren ist ungiftig und ermöglicht die Erreichung der äusseren Deckschicht am ganzen Element bzw. gewählten Flächen des Elementes

Das Verfahren gemäss der Erfindung wird durch die Beschreibung des beispielweisen Prozesses zur Herstellung der nitrierten Schicht am Schaft des Auslassventiles eines Verbrennungsmotors näher dargestellt. Das Ventil ist aus austenitischem Stahl der Type 50H21G9N4 ausgeführt. Nach der endgültigen mechanischen Behandlung des Schattes wird das entfettete Ventil der elektrochemischen Depassivierung in einem Natriumglukonatbad unterworfen. Dann wird das galvanische Beschichten des Ventilschaftes mit Eigen zwecks Erreichung eines Eisenüberzuges mit einer Dicke von 0,002 mm durchgeführt. Die folgende Operation nach Trocknung des Ventils ist die chemisch-thermische Behandlung des Gasnitrierens.

Das Ventil wird in einer Retorte, die mit der Gasanlage des Ammoniaks hermetisch verbunden ist, angeordnet. Das Ofentempern bei einer Temperatur von 575°C während 2 Stunden verursacht die Herstellung der verschleiss- und schmierbeständigen Schicht am Schaft, und der Ventilteller wird mit einer Oxidschicht überzogen, welche die Diffusion unmöglich macht.

Das ist günstig in Hinsicht auf die Nichtsenkung der Tellerfestigkeit im Hinblick auf die Korrosionswirkung des Abgases während des Ventilbetriebes.

Die beigelegte Aufnahme stellt den metallographischen Schliff des Ventilschaftes in 500 facher Vergrösserung dar. Die Diffusionsschicht 1 mit einer Dicke von 0,026 mm, welche die nitrierte Eisenschicht 2 umfasst, befindet sich über der Unterlageschicht 3 mit verschwindenden Diffusionsspuren. Die vorgenommenen Messungen der Härte ergaben folgende Werte :

25	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">Für Diffusionsschicht 1</td><td style="padding: 2px;">1030HV0,02</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">-Unterlage 3</td><td style="padding: 2px;">690HV0,02</td></tr> <tr> <td style="padding: 2px;">-Kern</td><td style="padding: 2px;">370HV0,02</td></tr> </table>	Für Diffusionsschicht 1	1030HV0,02	-Unterlage 3	690HV0,02	-Kern	370HV0,02
Für Diffusionsschicht 1	1030HV0,02						
-Unterlage 3	690HV0,02						
-Kern	370HV0,02						

30 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von äusseren Deckschichten an den hitzebeständigen sowie korrosionsfesten, insbesondere austenitischen Stählen, durch Depassivierung der Stahlflächen, vorzugsweise in einem elektrochemischen Bad, und Gasnitrieren, dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar nach der Depassivierung die Flächen, auf welchen die äusserste Deckschicht gebildet werden soll, galvanisch mit einer Eisenschicht beschichtet werden, und das anschließend ausgeübte Gasnitrieren in einer Atmosphäre ohne Depassivierungszusätze durchgeführt wird.

Claims

40 1. A method for the production of external surface layers on heat resistant and corrosion resistant, particularly austenitic, steels by depassivating of the steel surfaces, preferably in an electrochemical bath, and gas nitriding, characterised in that, directly after the depassivation, the surfaces, on which the outermost surface layer is to be formed, are coated electrolytically with a layer of iron, and that thereafter practised gas nitriding is carried out in an atmosphere without depassivating additives.

Revendications

50 1. Procédé de réalisation de couches superficielles sur des aciers réfractaires et également résistant à la corrosion, notamment austénitiques, par dépassivation des surfaces d'acier, de préférence dans un bain électrochimique, et par nitruration gazeuse, caractérisé en ce que, immédiatement après la dépassivation, les surfaces sur lesquelles la couche superficielle doit être formée seront revêtues galvaniquement d'une couche de fer, et la nitruration gazeuse à réaliser ensuite sera effectuée dans une atmosphère sans additifs de dépassivation.

EP 0 248 431 B1

REEST AVAIL ARLE COPY

